



⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 199 48 004 A 1

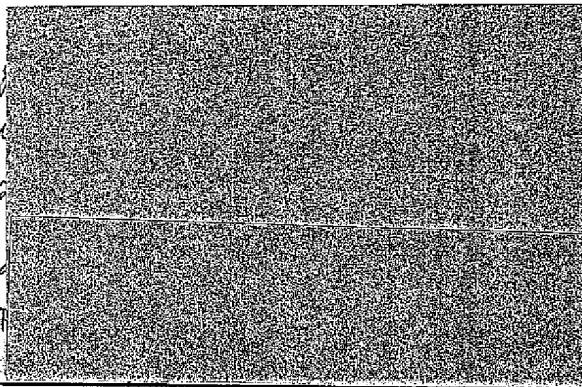
⑪ Int. Cl. 7:
C 08 G 18/67
C 08 G 18/62
C 08 G 18/42
C 08 L 75/16
C 08 L 53/02
C 09 D 175/16
C 09 J 175/16

⑪ Aktenzeichen: 199 48 004.4
⑪ Anmeldetag: 6 10. 1999
⑪ Offenlegungstag: 12 7. 2001

in Anmeldung erwähnt, § PatG 99156

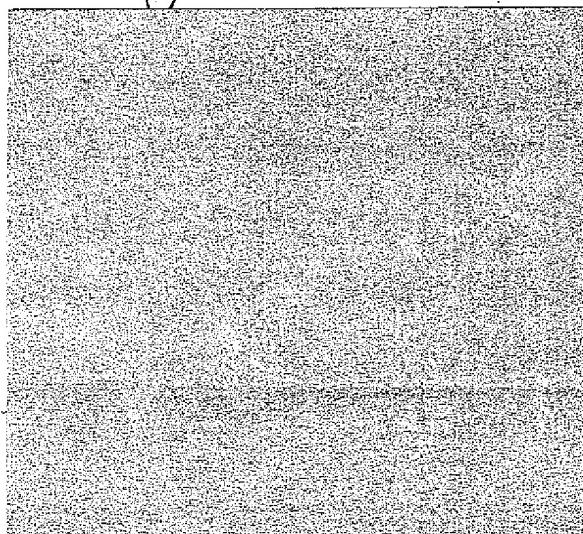
⑦ Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE
⑦ Vertreter:
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

⑦ Erfinder:
Schwarze, Stephan, 48282 Emsdetten, DE; Wegner, Egon, Dr., 97209 Veitshöchheim, DE; Angermüller, Harald, 97078 Würzburg, DE



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑥ Polyurethane und Ppropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen
- ⑦ Polyurethan (B) mit seitenständigen und/oder endständigen Ethenylarylengruppen, herstellbar indem man ein Polyurethanpräpolymer, das freie Isocyanatgruppen enthält, mit einem Addukt umsetzt, das erhältlich ist, indem man ein Ethenylarylenmonoisocyanat mit einem Polyol, Polyamin und/oder einer Hydroxylgruppen und Aminogruppen enthaltenden Verbindung im Molverhältnis 1 : 1 umsetzt;
Ppropfmischpolymerisat, enthaltend einen hydrophoben Kern aus mindestens einem Monomeren und eine hydrophile Schale, die ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht, oder einen hydrophoben Kern, der ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht, und eine hydrophile Schale aus mindestens einem Monomeren, herstellbar unter Verwendung des Polyurethans (B); sowie
Ppropfmischpolymerisat, enthaltend einen hydrophoben Kern aus mindestens einem Monomeren und eine hydrophile Schale, die ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht, herstellbar indem man mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Polyurethan mit seitenständigen oder seitenständigen und endständigen Ethenylarylengruppe in einem wässrigen Medium dispergiert, wonach man mindestens ein hydrophobes Monomer in der Gegenwart des Polyurethans in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert



DE 199 48 004 A 1

DE 199 48 004 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyurethane und neue Ppropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung neue Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Ppropfmischpolymerisaten auf Polyurethanbasis. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Polyurethane und der neuen Ppropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis zu Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere wäßrige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung neue Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, die aus den neuen, insbesondere wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen erhältlich sind. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung dekorative und/oder schützende ein- oder mehrschichtige Lackierungen speziell farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen.

Ppropfmischpolymerisate, die in Wasser löslich oder dispergierbar sind, sind aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 608 021 bekannt. Sie bestehen aus einem Kern aus einem hydrophoben olefinisch ungesättigten Polyurethan und einer Schale aus einem hydrophilen Acrylatcopolymeren, die eine Säurezahl von 30 bis 120 mg KOH/g aufweist. Das hydrophobe olefinisch ungesättigte Polyurethan wird hergestellt, indem man niedermolekulare Diole oder Polyesterdiole einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g mit Diisocyanaten und 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethyl)-benzol (Dimethyl-m-isopropenyl-benzylisocyanat) umsetzt, wodurch insbesondere endständige Ethenylarylengruppen resultieren. Im Anschluß daran wird ein Gemisch aus olefinisch ungesättigte Monomeren in der Gegenwart des hydrophoben olefinisch ungesättigten Polyurethans in Lösung polymerisiert, wonach das erhaltene Ppropfmischpolymerisat neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, wodurch eine Sekundärdispersion resultiert. Diese bekannten Sekundärdispersionen werden zur Herstellung von Klarlacken verwendet. Pigmentierte Beschichtungsstoffe oder Dichtungsmassen und Klebstoffe gehen aus der EP-A-0 608 021 nicht hervor. Hier kann sich der spezielle Kern-Schale-Aufbau aus einem hydrophoben Polyurethanskern und einer hydrophilen Polyacrylatschale in manchen Fällen als nachteilig erweisen.

Aus dem deutschen Patent DE-C-197 22 862 ist ein Ppropfmischpolymerisat bekannt, das erhältlich ist, indem man in einer Dispersion eines olefinisch ungesättigten, hydrophile funktionelle Gruppen aufweisenden Polyurethans mit im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molkül olefinisch ungesättigte Monomere polymerisiert. Bei der Herstellung der Polyurethanhauptketten können nach DE-C-197 22 862 neben Diisocyanaten auch Polyisocyanate verwendet werden, deren Funktionalität durch die Zugabe von Monoisocyanaten abgesenkt wird. 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethyl)-benzol wird beispielhaft als Monoisocyanat angegeben. Sofern es verwendet wird, trägt es einen gewissen Teil zum Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen des Polyurethans bei, indem sie für deren Einführung in der Hauptsache Verbindungen vorgesehen, die mit Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen und olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, wie beispielsweise Hydroxylalkyl(meth)acrylate. Aufgrund der Herstellweise des Polyurethans resultieren aus der Verwendung von 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethyl)-benzol vor allem endständige Ethenylarylengruppen.

Dasselbe Polyurethan bzw. das hierauf basierende Ppropfmischpolymerisat gehen auch aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 45 761 hervor. Auch dort wird 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethyl)-benzol, das dort als Isopropenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisocyanat bezeichnet wird, verwendet.

Die bekannten Ppropfmischpolymerisate der DE-C-197 22 862 und der DE-A-196 45 761 liegen als Primärdispersionen vor und sind sehr gut für die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke, geeignet. Die Wasserbasislacke können mit Vorteil für das Naß-in-naß-Versfahren verwendet werden, bei dem der Wasserbasislack auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat appliziert wird, wonach die resultierende Wasserbasislackschicht getrocknet, indes nicht vernetzt wird. Auf die getrocknete Wasserbasislackschicht wird dann ein Klarlack appliziert, wonach man die Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht unter Bildung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung gemeinsam aushärtet.

Hierbei kann es allerdings bei der Verwendung von Pulverslurry-Klarlacken zu einer Rißbildung in der Klarlackierung beim Einbrennen und/oder zu einer Enthaftung der Klarlackierung, insbesondere nach der Wasserstrahlprüfung, kommen. Des weiteren können auch Kocher auftreten.

Nicht zuletzt kann sich in manchen Fällen der Gehalt der Polyurethane an olefinisch ungesättigten Gruppen als zu niedrig für eine vollständige Ppropfung erweisen, so daß ein großer Teil der aufzupropfenden Monomere separate Homo- und/oder Copolymerisate neben dem Polyurethan bilden, die die anwendungstechnischen Eigenschaften der Ppropfmischpolymerisate und der hiermit hergestellten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen beeinträchtigen können.

Die Ethenylarylengruppe stellt aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine sehr gute Ppropfstelle zum Aufpolymerisieren olefinisch ungesättigter Monomere dar. Indes bereitet die Einführung dieser Gruppen über 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethyl)-benzol Probleme, da die Isocyanatgruppe wegen der sterischen Hinderung vergleichsweise reaktionsträge ist, was entweder lange Reaktionszeiten und/oder hohe Reaktionstemperaturen erfordert, was beides zu einer Schädigung der Produkte führen kann. Außerdem können mit Hilfe dieser Verbindung nicht ohne weiteres seitenständige Ethenylarylengruppen in die Polyurethane eingeführt werden, es sei denn es sind bereits laterale isocyanatreaktive Gruppen im Polyurethan vorhanden, mit denen die Verbindung reagieren kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue hydrophile und hydrophobe olefinisch ungesättigte Polyurethane herzustellen, die nicht nur endständige, sondern auch seitenständige Ethenylarylengruppen aufweisen, die sich gezielt und in einfacher Weise ohne die Gefahr der Produktschädigung herstellen lassen und die hervorragende Ppropfgrundlagen für olefinisch ungesättigte Monomere darstellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung olefinisch ungesättigter Polyurethane zu finden, das gezielt in einfacher Weise ohne die Gefahr der Produktschädigung hydrophile oder hydrophobe Polyurethane mit seitenständigen und/oder endständigen Ethenylarylengruppen liefert.

Noch eine weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung ist es, neue Ppropfmischpolymerisate, insbesondere in der

DE 199 48 004 A 1

Form von Primärdispersionen, zu finden, die sich in einfacher Weise gezielt und ohne die Gefahr der Produktschädigung herstellen lassen und insbesondere einen Kern-Schale-Aufbau mit einem hydrophoben Kern aus einpolymerisierten Monomeren und einer hydrophilen Schale aus einem hydrophilen Polyurethan aufweisen.

Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue wässrige und nicht wässrige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auf Polyurethanbasis mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften bereitzustellen. Insbesondere sollen neue Beschichtungsstoffe, insbesondere neue wässrige Beschichtungsstoffe, speziell neue Wasserbasislacke, bereitgestellt werden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern sich hervorragend für die Applikation nach dem Naß-in-Naß-Verfahren eignen. Hierbei soll es auch bei der Verwendung von Pulverklarlack-Slurries nicht zu einer Rißbildung (nud cracking) in den Klarlackierungen, Enthaftung der Klarlakkierungen nach dem Wasserstrahltest und zu Kochem oder Nadelstichen kommen. Dabei sollen die neuen Beschichtungsstoffe eine sehr gute Lagerstabilität, hervorragende Applikationseigenschaften, wie einen sehr guten Verlauf und eine sehr geringe Läuferneigung auch bei hohen Schichtdicken einen hervorragenden optischen Gesamteindruck sowie eine hohe Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit aufweisen.

Demgemäß wurde das neue Polyurethan mit mindestens einer seitenständigen und/oder mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe gefunden, das herstellbar ist, indem man

- (1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (B1), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit
- (2) mindestens einem Addukt (B2) umsetzt, das erhältlich ist, indem man
 - (2 1) mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat und
 - (2 2) mindestens ein Polyol, Polyamin und/oder mindestens eine mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindung so miteinander umsetzt, daß mindestens eine isocyanatreaktiven Gruppe im Addukt (B2) verbleibt

Im folgenden wird das neue Polyurethan mit mindestens einer seitenständigen und/oder mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe der Kürze halber als "erfindungsgemäßes Polyurethan" bezeichnet

Des weiteren wurde das neue Pfropfmischpolymerisat gefunden, das

- A) einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und
- B) eine hydrophile Schale, die mindestens ein Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht,

oder

- B) einen hydrophoben Kern, der mindestens ein Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht, und
- A) eine hydrophile Schale aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a)

enthält und das herstellbar ist, indem man

- 1) mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan (B) in einem wässrigen Medium dispergiert, wonach man
- 2) mindestens ein Monomer (a) in der Gegenwart des Polyurethans (B) oder der Polyurethane (B) in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

Im folgenden wird das neue Pfropfmischpolymerisat auf der Basis des erfindungsgemäßes Polyurethans als "erfindungsgemäßes Pfropfmischpolymerisat 1" bezeichnet

Außerdem wurde das neue Pfropfmischpolymerisat gefunden, das

- A) einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und
- B) eine hydrophile Schale, die mindestens ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht,

enthält und das herstellbar ist, indem man

- 1) mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Polyurethan (B) mit mindestens einer seitenständigen oder mindestens einer seitenständigen und mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe in einem wässrigen Medium dispergiert, wonach man
- 2) mindestens ein hydrophobes Monomer (a) in der Gegenwart des Polyurethans (B) oder der Polyurethane (B) in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

Im folgenden wird das neue Pfropfmischpolymerisat als "erfindungsgemäßes Pfropfmischpolymerisat 2" bezeichnet. Des Weiteren wurden die neuen Klebstoffe, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffe, vor allem Lacke, insbesondere wässrige Lacke, speziell Wasserbasislacke, gefunden, die mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethan (B), mindestens ein erfindungsgemäßes Pfropfmischpolymerisat 1 und/oder mindestens ein erfindungsgemäßes Pfropfmischpolymerisat 2 enthalten und im folgenden als erfindungsgemäße Klebstoffe, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffe bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden neue Klebschichten, Dichtungen und Beschichtungen, insbesondere Lackierungen, gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäß Klebstoffe, Dichtungsmassen und Beschichtungsstoffe hergestellt werden und im folgenden als erfindungsgemäß Klebschichten, Dichtungen und Beschichtungen bezeichnet werden.

Darüber hinaus wurden neue Substrate gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäß Klebschicht, Dichtung und/oder Beschichtung enthalten und im folgenden als erfindungsgemäß Substrate bezeichnet werden.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersagbar, daß die kom-

DE 199 48 004 A1

plexen Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyurethane (B), der erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und/oder der erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 2 gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Polyurethane (B), die erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und die erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 2 in einfacher Weise gezielt hergestellt werden können, ohne daß es hierbei zu einer Schädigung der erfindungsgemäßen Produkte kommt. Des Weiteren überraschte die außerordentlich breite Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Polyurethan (B) und der erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und 2. Völlig unvorhersehbar war, daß insbesondere die erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und 2 mit einem hydrophoben Kern (A) und einer hydrophilen Schale (B) Wasserbasislacke liefern, die mit Pulverklarlack-Slurries nach dem Nal-in-naß-Verfahren zu hervorragenden farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlakkierungen verarbeitet werden können, ohne daß es zu einer Rißbildung (mud cracking) in den Klarlackierungen, Enthaltung der Klarlackierungen nach dem Wasserstrahltest und zu Kochern oder Nadelstichen kommt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter der Eigenschaft hydrophil die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, in die wässrige Phase einzudringen oder darin zu verbleiben.

Demgemäß ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Eigenschaft hydrophob die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, sich gegenüber Wasser exophil zu verhalten, d. h., sie zeigen die Tendenz, in Wasser nicht einzudringen oder die wässrige Phase zu verlassen.

Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, >Hydrophilie<, >Hydrophobie<, Seiten 294 und 295, mit verwiesen

Das erfindungsgemäße Polyurethan (B) enthält mindestens eine seitenständige und/oder mindestens eine endständige Ethenylarylengruppe. Mit anderen Worten: das erfindungsgemäße Polyurethan (B) enthält mindestens eine seitenständige, mindestens eine endständige oder mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige Ethenylarylengruppe. Hierbei bieten die erfindungsgemäßen Polyurethan (B), die mindestens eine seitenständige Ethenylarylengruppe enthalten, besonders Vorteile und sind deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Das erfundungsgemäße Polyurethan (B) ist im vorstehend genannten Sinne hydrophil oder hydrophob. Hinsichtlich ihrer Verwendung zur Herstellung der erfundungsgemäßen Propfmischpolymerisate 1 bieten die hydrophilen erfundungsgemäßen Polyurethane (B) Vorteile und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Das erfundungsgemäße Polyurthan (B) ist erhältlich, indem man in einem ersten Verfahrensschritt ein Polyurthan-präpolymer (B₁), daß mindestens eins freie Isocyanatgruppen enthält, herstellt.

Das Polyurethanpräpolymer (B1) ist linear, verzweigt oder kammartig, insbesondere aber linear, aufgebaut. Hierbei enthält das lineare Polyurethanpräpolymer (B1) vorzugsweise zwei freie Isocyanatgruppen, insbesondere zwei endständige freie Isocyanatgruppen. Die verzweigten oder kammartig aufgebauten Polyurethanpräpolymere (B1) enthalten vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere mehr als zwei freie Isocyanatgruppen, wobei endständige freie Isocyanatgruppen bevorzugt sind.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden Polyurethanpräpolymere (B1) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 beschrieben, durch Umsetzung eines Polyols, insbesondere eines Diols, mit mindestens einem Polyisocyanat, insbesondere einem Diisocyanat, wobei die Isocyanatkomponente im molaren Überschuss angewandt wird.

Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneter Mengen Polyisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethanpräpolymere (B1) bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele f \ddot{u} r geeignete Diisocyanate sind Isophorodiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan. Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylene-diisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 179 795 oder DB-A-17 93 785 beschrieben wird; Toluylenediisocyanat, Xylylenediisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die Isocyanurate der vorstehend beschriebenen Diisocyanate.

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat

Für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) werden des weiteren

- 55 – gesättigte und ungesättigte höhermolekulare und niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole zur Einführung von verzweigungen, sowie gegebenenfalls
– Verbindungen, durch welche hydrophile funktionelle Gruppen eingeführt werden,
– Polyamine und
– Aminolakohole

DE 199 48 004 A 1

verwendet

Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierte gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
 - gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monooolen,

hergestellt werden

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetraethylphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder Dodecandicarbonsäure oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthaltsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthaltsäure Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthaltsäure oder 4-Methyltetrahydrophthaltsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind polymere Fettsäuren, insbesondere solche mit einem Dimerengehalt von mehr als 90 Gew.-%, die auch als Dimerfettsäuren bezeichnet werden.

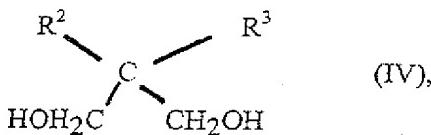
Geeignet sind auch die verestерungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z. B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoësäure, tert.-Butylbenzoësäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

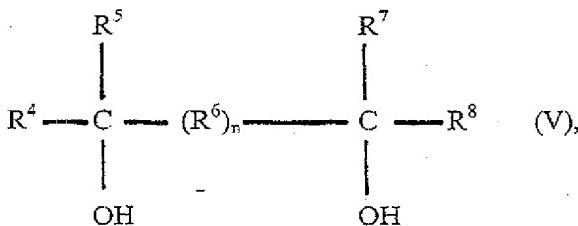
Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyesterpolyole bei ihrer Herstellung bewirken.

Eigene Diole sind Ethylen glykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol. Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylen glykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexan dimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole. Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Diole sind Diole der Formel IV oder V:



in der R² und R³ jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R² und/oder R³ nicht Methyl sein darf;



in der R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R⁶ einen Alkandiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylenrest oder einen ungesättigten Alkendiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist

Als Diole IV der allgemeinen Formel IV sind alle Propandiole der Formel geeignet, bei denen entweder R^2 oder R^3

DE 199 48 004 A 1

oder R² und R³ nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

5 Als Diole V der allgemeinen Formel V können beispielsweise 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

Von diesen Diolen sind Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

10 Die vorstehend genannten Diole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

15 Die vorstehend genannten Triole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec - Butanol, tert - Butanol, Amyalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

20 Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z B aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylool und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z B Cyclohexan oder Methylecyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel -(CO-(CHR⁹)_m-CH₂-O)- aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R⁹ = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ε-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R⁹-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylocyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethyldiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ε-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel H_n-(-O-(CHR¹⁰)_o-)_pOII, wobei der Substituent R¹⁰ = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6 bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

40 Durch die Polyetherdiole werden können nichtionische hydrophile funktionelle Gruppen (b3) in die Hauptkette(n) der Polyurethanpräpolymeren (B1) eingeführt werden.

Hydrophile Polyurethanpräpolymere (B1) enthalten entweder

45 (b1) hydrophile funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen, insbesondere Ammoniumgruppen,

oder

50 (b2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,

und/oder

55 (b3) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere Poly(alkylenether)-Gruppen

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (b1), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

60 Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (b1) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (b2), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (b2) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen

DE 199 48 004 A 1

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (b1) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (b2) sind Ammoniak oder Amine, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, 2-Aminomethylpropanol, Dimethylisopropylamin, Dimethylisopropanolamin oder Triethanolamin. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wässriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin und/oder Triethylamin eingesetzt.

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentielle) kationischen Gruppen (b1) in die Polyurethanpräpolymere (B1) erfolgt über den Einbau von Verbindungen die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl berechnet werden

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der Bildung der kationischen Gruppe (b1) wieder hydrolysiert wird oder N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethylolethyl- oder -propylamin

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentiell) anionischen Gruppen (b2) in die Polyurethanpräpolymere (B1) erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der ange strebten Säurezahl berechnet werden

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkyloxygruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoësäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α'-Dimethyloalkansäuren der allgemeinen Formel R¹¹-C(CH₃OH)₂COOH, wobei R¹¹ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylopropionsäure, 2,2-Dimethylobuttersäure und 2,2-Dimethylopentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylopropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α-δ-Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure

Hydrophile funktionelle nichtionische Poly(oxoalkylen)gruppen (b3) können als laterale oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können neben den vorstehend beschriebenen Polyetherdiolen beispielsweise Alkoxypoly(oxoalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel R¹²O-(CH₂-CHR¹³-O-)H in der R¹² für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R¹³ für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index r für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht, eingesetzt werden (vgl. die Patentschriften EP-A-0 354 261 oder EP-A-0 424 705).

Die Auswahl der hydrophilen funktionellen Gruppen (b1) oder (b2) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen, wie etwa Salzbildung oder Vernetzung mit den funktionellen Gruppen, die gegebenenfalls in den übrigen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Polyurethans (B), des erfindungsgemäßen Präpolymerisate 1, des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, des erfindungsgemäßen Dichtungsmasse oder des erfindungsgemäßen Klebstoffs vorliegen, möglich sind. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen

Von diesen hydrophilen funktionellen (potentiell) ionischen Gruppen (b1) und (b2) und den hydrophilen funktionellen nichtionischen Gruppen (b3) sind die (potentiell) anionischen Gruppen (b2) vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Zur Herstellung der hydrophilen und der hydrophoben Polyurethanpräpolymeren (B1) können Polyamine und Aminoalkohole verwendet werden, die eine Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanpräpolymeren (B1) bewirken. Wesentlich ist hierbei, daß die Polyamine und Aminoalkohole in einer Menge angewandt werden, daß noch freie Isocyanatgruppen im Molekül verbleiben.

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylen diamin, Propylendiamin, 1,4-Butylen diamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylene diamin-1,6, Trimethylhexanethylen diamin, Methan diamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethoxyethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch – z. B. durch Mitverwendung von Monocaminen – darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Diburylen triamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A-0 089 497)

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin oder Diethanolamin

Darüber hinaus können für die Herstellung der hydrophilen und hydrophoben Polyurethanpräpolymeren (B1) übliche und bekannte Verbindungen verwendet werden, durch die olefinisch ungesättigte Gruppen eingeführt werden. Bekann-

DE 199 48 004 A 1

termaßen enthalten solche Verbindungen mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, und mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind aus den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 bekannt.

5 Für die Herstellung der erfundungsgemäßen Polyurethane (B) wird in einem zweiten Verfahrensschritt mindestens ein Addukt (B2) hergestellt.

Das erfundungsgemäß zu verwendende Addukt (B2) ist erhältlich, indem man mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat mit mindestens einem Polyol, Polyamin und/oder mindestens einer mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindung so umsetzt, daß mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe im Addukt 10 (B2) verbleibt.

Dies bedeutet, daß man das Ethenylarylenmonoisocyanat mit

- (i) Verbindungen mit zwei isocyanatreaktiven Gruppen, z. B. einem Diol, Diamin und/oder Alkanolamin, im Molverhältnis von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1, insbesondere 1 : 1;
15 (ii) Verbindungen mit drei isocyanatreaktiven Gruppen, zum Beispiel einem Triol, Triamin, Alkanoldiamin und/oder Dialkanolamin, im Molverhältnis von 0,8 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 1 : 1 oder 2 : 1, wobei Addukte (B2) resultieren, die eine oder zwei Ethenylarylenlengruppen enthalten; oder
20 (iii) Verbindungen mit vier isocyanatreaktiven Gruppen, z. B. einem Tetro, Tetraamin, Alkanoltriamin, Dialkanoldiamin und/oder Trialkanolamin im Molverhältnis von 0,8 : 1 bis 3,2 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 3 : 1, insbesondere 1 : 1, 2 : 1 oder 3 : 1, wobei Addukte (B2) resultieren, die 1 bis 3 Ethenylarylenlengruppen enthalten;

umgesetzt

Erfundungsgemäß bevorzugte Ethenylarylenmonoisocyanate sind solche der allgemeinen Formel I

25 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{-A-X-NCO}$ (I).

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A = substituierter oder unsubstituierter $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Arylenrest;

30 R = Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest; und
X = zweibindiger organischer Rest

Beispiele geeigneter Arylenreste A sind 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- oder 2,7-Naphthylen, 1,2'-, 1,3'-, 1,4'-, 2,2'-, 2,3'-, 2,4- oder 2,5'-Biphenylylen oder 1,4-Phenanthrenylen, insbesondere 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen.

35 Von diesen sind die Phenyle, Naphthylen und Biphenylylenreste A von Vorteil und werden deshalb erfundungsgemäß bevorzugt verwendet. Besondere Vorteile bieten die Phenylereste A, insbesondere der 1,3-Phenylerest A, der demgemäß erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet wird.

Beispiele geeigneter Alkylreste R sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 40 Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Hicosanyl.

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste R sind Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]heptayl, Bicyclo[3.2.1]octyl oder Tricyclodecyl.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste R sind Methylenyclohexan, Ethylenyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

45 Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste R sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl
Beispiele geeigneter Arylreste R sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste R sind Benzyl-, Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol.

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste R sind 2-, 3- oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste R sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl.

50 Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste R sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.
Von diesen Resten R sind Wasserstoffatome und Alkylgruppen R, insbesondere Methylgruppen, von Vorteil und werden deshalb erfundungsgemäß bevorzugt verwendet. Von besonderem Vorteil hinsichtlich der Ppropaktivität der Ethenylgruppe sind Methylgruppen, weswegen sie erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Die vorstehend beschriebenen Reste A und R, sofern es sich nicht um Wasserstoffatome, Halogenatome oder Nitrilgruppen handelt, können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

60 Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert-Butyl; Aryloxy-, Alkoxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioreste, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; und/tertiäre Aminogruppen, insbesondere N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder N-Ethyl-N-methylamino. Die Auswahl geeigneter Substituenten ist so zu treffen, daß keine unerwünschte Wechselwirkung wie etwa eine Salzbildung oder eine Vernetzung mit den gegebenenfalls im erfundungsgemäßen Polyurethan (B) vorhandenen oder in den erfundungsgemäßen Ppropfmischpolymerisaten 1 und 2 vorhandenen hydrophilen Gruppen eintreten kann. Der Fachmann kann daher geeignete Substituenten in einfacher Weise auswählen.

DE 199 48 004 A 1

Erfindungsgemäß sind unsubstituierte Reste A und R von Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet. In der allgemeinen Formel I steht die Variable X für einen zweibindigen organischen Rest, der sich von den folgenden Verbindungen ableitet:

(i) Substituierte und unsubstituierte kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene, Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;

(ii) substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie

(iii) Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenyl-substituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten;

Beispiele geeigneter Heteroatome sind Sauerstoff-, Stickstoff-, Bor-, Silizium-, Schwefel- oder Phosphoratome

Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend genannten Substituenten, für deren Auswahl das vorstehend Gesagte zu beachten ist

Beispiele geeigneter Aromaten sind Benzol und Naphthalin

Beispiele geeigneter Heteroaromaten sind Thiophen, Pyridin oder Iriazin

Beispiele geeigneter Alkane sind verzweigte mit oder unverzweigte Alkane vorzugsweise mit 1 bis 10, insbesondere 3 bis 6 C-Atomen im Molekül wie Methan, Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Neopentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Nonan, oder Dececan

Beispiele geeigneter Alkene sind Ethylen und Propylen.

Beispiele geeigneter Cycloalkane sind Cyclopantan und Cyclohexan

Beispiele geeigneter Cycloalkene sind Cyclopenten und Cyclohexen.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkane sind Methylcyclopantan und Methylcyclohexan.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkene sind Methylcyclopenten und Methylcyclohexen

Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkane sind Allyl- und Vinylcyclopantan und Allyl- und Vinylcyclohexan

Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkene sind Vinylcyclopenten und Vinylcyclohexen.

Beispiele geeigneter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenylsubstituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Allyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, 4-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexenyl, 3-Allylcyclohexenyl oder 4-Vinylcyclohexenyl.

Vorzugsweise leiten sich die Reste X von organischen Verbindungen ab, die als solche unsubstituiert sind oder deren Substituenten unsubstituiert sind.

Besonders bevorzugt sind die Reste X Alkandiylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül insbesondere der Alkandiylrest -C(CH₃)₂- ist

Von den Ethenylarylenmonoisocyanaten I weist 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol hinsichtlich der Umsetzung zu dem gewünschten Addukt (B2) und hinsichtlich der Ppropfaktivität der erfundungsgemäßen Polyurethane (B) ganz besonderer Vorteil auf und wird deshalb erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol ist eine bekannte Verbindung und ist unter der Marke TMI® von der Firma CYTEC erhältlich

Beispiele geeigneter Polyole, Polyamine sowie Verbindungen, die mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthalten, sind die vorstehend bei der Beschreibung des Polyurethanpräpolymeren (B1) beschriebenen Verbindungen sowie die noch höherfunktionellen Polyole Pentaerythrit oder Homopentaerythrit oder Zuckeralkohole wie Threit, Erythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit oder Dulcit

Von diesen Verbindungen bieten Ethanolamin und Diethanolamin ganz besondere Vorteile und werden deshalb erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Hierbei resultiert bei der Verwendung von Ethanolamin ein Addukt (B2), das eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und eine Urethangruppe oder eine Harnstoffgruppe enthält (Variante i). Bei der Verwendung von Diethanolamin in Molverhältnis 1 : 1 resultiert ein Addukt (B2), das zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen und eine Urethangruppe oder eine Harnstoffgruppe enthält (Variante ii). Dieses difunktionelle Addukt (B2) ist hervorragend für die Herstellung seitenständiger Ethenylarylengruppen geeignet. Gleichzeitig kann dadurch ein Molekulargewichtsaufbau der erfundungsgemäßen Polyurethane (B) erzielt werden.

Die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden Addukte (B2) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch die Umsetzung der vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte in einem inertem organischen Medium, vorzugsweise in polaren organischen Lösemitteln wie Ketonen, insbesondere Methylethyleketon, oder Amiden, insbesondere N-Methylpyrrolidon, die keine funktionellen Gruppen aufweisen, die mit Isocyanatgruppen reagieren. Wesentlich ist, daß die Umsetzung so lange erfolgt, bis keine freien Isocyanatgruppen im Reaktionsgemisch mehr nachweisbar sind.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Polyurethane (B) aus den vorstehend beschriebenen Polyurethanpräpolymeren (B1) und den Addukten (B2) weist gleichfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in Masse oder in einem inertem organischen Medium, vorzugsweise in einem inertem organischen Medium, wobei die vorstehend beschriebenen polaren organischen Lösemittel bevorzugt angewandt werden. Wesentlich ist, daß die Umsetzung so lange erfolgt, bis keine freien Isocyanatgruppen im Reaktionsgemisch mehr nachweisbar sind.

Der Gehalt der erfundungsgemäßen Polyurethane (B) an Ethenylarylengruppen kann sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 0,01 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 25, besonders bevorzugt 0,2 bis 20, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 15 und insbesondere 0,3 bis 10 Gew-%, jeweils bezogen auf das erfundungsgemäße Polyurethan (B).

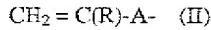
Besonders vorteilhafte hydrophile oder hydrophobe erfundungsgemäße Polyurethane (B) enthalten hierbei im statistischen Mittel

DE 199 48 004 A 1

- mindestens eine, vorzugsweise 1 bis 2 und insbesondere 1 bis 3 seitenständige,
- mindestens eine, vorzugsweise 1 bis 2 und insbesondere 1 bis 3 endständige oder
- mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige, vorzugsweise 1 bis 2 seitenständige und 1 bis 2 endständige,

5

Ethenylarylengruppen der allgemeinen Formel II pro Molekül:

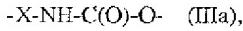


10 In der allgemeinen Formel II haben die Variablen R und A die vorstehend im Detail angegebene Bedeutung.

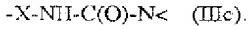
Die Ethenylarylengruppen der allgemeinen Formel II sind erfahrungsgemäß über einen verknüpfenden Rest III mit der Polyurethanhauptkette verbunden. Bei dem verknüpfenden Rest III handelt es sich um einen zweibindigen oder dreibindigen Rest.

Beispiele gut geeigneter verknüpfender Reste III sind solche der allgemeinen Formel IIIa bis IIIc:

15



20



Hierin hat die Variable X die vorstehend bei der allgemeinen Formel I im Detail angegebene Bedeutung. Hierbei dient der verknüpfende Rest IIIc besonders bevorzugt der Verknüpfung der seitenständigen Ethenylarylengruppen I mit der Polymerhauptkette, wobei das tertiäre Stickstoffatom Bestandteil der Polymerhauptkette ist.

25

Die erfahrungsgemäßen Polyurethane (B) können als solche für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken, Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden.

Handelt es sich um hydrophile erfahrungsgemäße Polyurethane (B) ist es erfahrungsgemäß von Vorteil, sie in der Form einer Dispersionen in einem wässrigen Medium zu verwenden. Das wässrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wässrige Medium in untergeordneten Mengen organischen Lösemittel, Neutralisationsmittel, Vernetzungsmittel und/oder lackübliche Additive und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff "untergeordnete Menge" eine Menge zu verstehen, welche den wässrigen Charakter des wässrigen Mediums nicht aufhebt. Bei dem wässrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

Zum Zweck der Dispergierung werden die hydrophilen erfahrungsgemäßen Polyurethane (B), die die vorstehend beschriebenen (potentiell) ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (b1) oder (b2) enthalten mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Neutralisationsmittel neutralisiert und hierach dispergiert. Bei den hydrophilen erfahrungsgemäßen Polyurethanen (B), die nur die nichtionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (b3) enthalten, erübrigt sich die Anwendung von Neutralisationsmitteln.

35

Die resultierenden erfahrungsgemäßen Polyurethandispersionen (B) sind ebenfalls hervorragend für die Herstellung wässriger Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen geeignet. Insbesondere sind sie für die Herstellung der erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 oder 2 geeignet.

Die erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 enthalten einen hydrophoben Kern (A) aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und eine hydrophile Schale (B), die mindestens ein hydrophiles erfahrungsgemäßes Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht. Diese Variante der erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 wird hergestellt, indem man mindestens ein hydrophiles erfahrungsgemäßes Polyurethan (B) in einem wässrigen Medium dispergiert. Vor teilhaftweise wird dies in einem starken Scherfeld durchgeführt. Methodisch gesehen weist dieses Verfahren keine Besonderheiten auf, sondern kann beispielsweise nach den in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 401 565 beschriebenen Dispergierverfahren erfolgen. Hierach wird mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Monomer (a) in seiner Gegenwart in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

45

Die zweite Variante der erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 enthält einen hydrophoben Kern (B), der mindestens ein hydrophobes erfahrungsgemäßes Polyurethan (B) enthält, und eine hydrophile Schale (A), die mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Monomer (a) einpolymerisiert enthält. Diese zweite Variante wird hergestellt, indem man mindestens ein hydrophobes erfahrungsgemäßes Polyurethan (B) in einem wässrigen Medium dispergiert. Vor teilhaftweise wird dies in einem starken Scherfeld durchgeführt. Methodisch gesehen weist dieses Verfahren keine Besonderheiten auf, sondern kann beispielsweise nach den in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 401 565 beschriebenen Dispergierverfahren erfolgen. Hierach wird mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Monomer (a) in seiner Gegenwart der dispergierten hydrophoben erfahrungsgemäßen Polyurethane (B) (co)polymerisiert.

55

Wie die erste Variante der erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 enthalten die erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 2 einen hydrophoben Kern (A) aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und einer hydrophilen Schale (B), die mindestens ein hydrophiles erfahrungsgemäßes Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht. Die erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 2 werden ebenfalls hergestellt, indem man mindestens ein hydrophiles erfahrungsgemäßes Polyurethan (B) in einem wässrigen Medium dispergiert, wonach man mindestens ein hydrophobes olefinisch ungesättigtes Monomer (a) in seiner Gegenwart in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert. Wesentlich für das erfahrungsgemäße Ppropfmischpolymerisat 2 ist daß das hydrophile erfahrungsgemäße Polyurethan (B), woraus es hergestellt wird, obligatorisch mindestens eine seitenständige oder mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige Ethenylarylengruppe enthält.

65

Außerdem können im Unterschied zu den erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisaten 1 für die Herstellung der erfahrungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 2 nicht nur die vorstehend in Detail beschriebenen hydrophilen erfahrungsgemäßen Polyurethane (B) verwendet werden, sondern auch Polyurethane (B'), die durch die Reaktion hydrophiler Oligomere oder Polymere mit den vorstehend im Detail beschriebenen Ethenylarylenmonoisocyanaten I resultieren.

DE 199 48 004 A 1

Geeignete hydrophile Oligomere oder Polymere enthalten mindestens zwei Hydroxylgruppen oder mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe, insbesondere aber mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige Hydroxylgruppe

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen

Die hydrophilen Oligomere oder Polymere können beliebigen Oligomer- oder Polymerklassen entstammen und statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze darstellen. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsarze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensation« und »Polykondensationsarze« verwiesen

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsarze und/oder Polykondensationsarze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Poly lactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide

Besonders bevorzugt werden hydroxylgruppenhaltige Polyester oder Polyurethane als hydrophile Oligomere und Polymere verwendet

Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Polyurethane sind üblich und bekannt. Für ihre Herstellung werden die vorstehend bei der Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren (B1) beschriebenen Ausgangsprodukte verwendet, nur daß ein molarer Überschuß an Polyolkomponenten über die Polyisocyanate angewandt wird, so daß anstelle von Isocyanatendgruppen Hydroxylendgruppen resultieren

Desgleichen sind Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Polyester üblich und bekannt. Für ihre Herstellung werden die vorstehend bei der Herstellung der Polyesterpolyole beschriebenen Ausgangsprodukte verwendet. Weitere Beispiele geeigneter Polyester sind aus der Patentschrift EP-A-0 608 021 bekannt.

Die Umsetzung der hydrophilen Oligomeren und Polymeren mit den Ethoxyarylenmonoisocyanaten I weist ebenfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt unter den Bedingungen, wie sie üblicherweise bei der Umsetzung hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen mit Isocyanaten angewandt werden

Beispiele hydrophiler und hydrophober Monomere (a), die für die Herstellung der erfundungsgemäßen Ppropfmisch-polymerisate 1 oder 2 geeignet sind, sind:

Monomere (a1)

Hydroxylalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxylalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxylalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropan-mono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese höherfunktionellen Monomeren (a1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gellierung der Polyacrylatharze führen. So kann der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6) betragen

Monomere (a2)

(Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen

Monomere (a3)

Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure

DE 199 48 004 A 1

und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet werden. Als Monomere (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono-(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono-(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono-(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

Monomere (a4)

10 Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z. B. Propyltrimer, Propylenteramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z. B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden – wegen der guten Verfügbarkeit – Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Monomere (a5)

25 Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

Monomere (a6)

Im wesentlichen säuregruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere wie

35 – Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
– (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;
40 – Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;
45 – Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
– Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden
50 (ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
– Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0.5 bis 2.5, bevorzugt 0.5 bis 1.5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18 bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxsilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxalkylestern der (Meth)acrylsäure.

60 Aus diesen vorstehend beispielhaft beschriebenen geeigneten Monomeren (a) kann der Fachmann die für den jeweiligen Verwendungszweck besonders gut geeigneten hydrophilien oder hydrophoben Monomeren (a) anhand ihrer bekannten physikalisch chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten leicht auswählen. Gegebenenfalls kann er zu diesem Zwecke einige wenige orientierende Vorversuche durchführen. Insbesondere wird er hierbei darauf achten, daß die Monomeren (a) keine funktionellen Gruppen, insbesondere (potentiell) ionische funktionelle Gruppen, enthalten, die mit den (potentiell) ionischen funktionellen Gruppen in den hydrophilien erfundungsgemäßen Polyurethanen (B) unerwünschte Wechselwirkungen eingehen.

DE 199 48 004 A 1

Erfnungsgemäß resultieren besondere Vorteile, wenn die Monomeren (a) so ausgewählt werden, daß das Eigenschaftsprofil der aufgepropften (Co)Polymerisate im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen hydrophilen oder hydrophoben (Meth)Acrylatmonomeren (a) bestimmt wird, wobei die anderen Monomeren (a) dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit variieren

Erfnungsgemäß resultieren ganz besondere Vorteile, wenn Gemische der Monomeren (a1), (a2) und (a6) sowie gegebenenfalls (a3) verwendet werden

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 oder 2 keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiatoren, so wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 beschrieben wird

Hierbei können die Monomeren (a) auch mit Hilfe eines Teils einer erfungsgemäßen Polyurethandispersion (B) und Wasser in eine Präemulsion gebracht werden, die dann langsam einer Vorlage zudosiert wird, worin die eigentliche Emulsionspolymerisation abläuft.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert -Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumohydroperoxid oder tert -Butylhydroperoxid; Perester, wie tert -Butylperbenzoat, tert -Butylperpivalat, tert -Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert -Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Bevorzugt werden wasserunlösliche Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt

In den wässrigen Emulsionen werden dann die Monomeren (a) mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Temperaturen von 0 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, und bei Verwendung von Redoxsystemen bei Temperaturen von 30 bis 70°C polymerisiert. Bei Arbeiten unter Überdruck kann die Polymerisation auch bei Temperaturen oberhalb 100°C durchgeführt werden

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200, vorzugsweise 110 bis 180, durchgeführt

Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann

Als Reaktoren für die Ppropfmischpolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-B-10 71 241 oder EP-A-0 498 583 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht

In den erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisaten 1 und 2 kann das Mengenverhältnis von Kern zu Schale außerordentlich breit variieren, was ein besonderer Vorteil der erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate ist. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis bei 1 : 100 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 50 bis 50 : 1, besonders bevorzugt 30 : 1 bis 1 : 30, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere 10 : 1 bis 1 : 10. Ganz besondere Vorteile resultieren, wenn dieses Verhältnis in etwa bei 3,5 : 1 bis 1 : 3,5, insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 liegt

Bei der erfungsgemäß bevorzugten Verwendung (potentiell) anionischer hydrophiler funktioneller Gruppen (b2), insbesondere von Carbonsäuregruppen, resultieren weitere besondere Vorteile, wenn in den erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisaten 1 und 2 das Verhältnis von Säurezahl der Schale zu Säurezahl des Kerns > 1, vorzugsweise > 3, bevorzugt > 5, besonders bevorzugt > 7, ganz besonders bevorzugt > 9 und insbesondere > 10 ist

Die erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und 2 können aus den Primärdispersionen, in denen sie anfallen, isoliert und den unterschiedlichsten Verwendungszwecken, insbesondere in lösemittelhaltigen, wasser- und lösemittelfreien pulverförmigen festen oder wasser- und lösemittelfreien flüssigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, zugeführt werden. Erfungsgemäß ist es indes von Vorteil, die Primärdispersionen als solche für die Herstellung von wässrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen zu verwenden

Die erfungsgemäßen wässrigen Klebstoffe können außer den erfungsgemäßen Polyurethanen (B) und den erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisaten 1 oder 2 weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Bestandteile sind die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und Additive, soweit sie für die Herstellung von Klebstoffen in Betracht kommen

Die erfungsgemäßen wässrigen Dichtungsmassen können ebenfalls außer den erfungsgemäßen Polyurethanen (B) und den erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisaten 1 oder 2 weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Bestandteile sind ebenfalls die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und Additive, soweit sie für die Herstellung von Dichtungsmassen in Betracht kommen

Die Primärdispersionen der erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 oder 2 sind vor allem für die Herstellung der erfungsgemäßen wässrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere der erfungsgemäßen wässrigen Lacke, geeignet. Beispiele für erfungsgemäße wässrige Lacke sind Füller, Unidecklacke, Wasserbasislacke und Klarlacke. Ganz besondere Vorteile entfalten die erfungsgemäßen Primärdispersionen, wenn sie zur Herstellung der erfungsgemäßen Wasserbasislacke verwendet werden

In den erfungsgemäßen Wasserbasislacken sind die Polyurethane (B) und/oder die erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und/oder 2, insbesondere aber die erfungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate 1 und/oder 2, vor-

DE 199 48 004 A 1

teilhafterweise in einer Menge von 1,0 bis 50, bevorzugt 2,0 bis 40, besonders bevorzugt 3,0 bis 35, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 30 und insbesondere 5,0 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen erfundungsgemäßen Wasserbasislacks, enthalten

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfundungsgemäßen Wasserbasislacks ist mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Der erfundungsgemäße Wasserbasislack gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen und nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irigarayorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998 Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

Der Anteil der Pigmente an dem erfundungsgemäßen Wasserbasislack kann außerordentlich breit variieren und richtet sich vor allem nach der Deckkraft der Pigmente, dem gewünschten Farbtönen und dem gewünschten optischen Effekt. Vorzugsweise sind die Pigmente in dem erfundungsgemäßen Wasserbasislack in einer Menge von 0,5 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogenen auf das Gesamtgewicht des erfundungsgemäßen Wasserbasislacks, enthalten. Dabei kann auch das Pigment/Bindemittel Verhältnis, d. h. das Verhältnis der Pigmente zu den erfundungsgemäßen Polyurethanen (B) und/oder zu den erfundungsgemäßen Ptfropfmischpolymerisaten 1 und/oder 2 sowie sonstigen gegebenenfalls vorhandenen Bindemitteln, außerordentlich breit variieren. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis bei 6,0 : 1,0 bis 1,0 : 50, bevorzugt 5 : 1,0 bis 1,0 : 50, besonders bevorzugt 4,5 : 1,0 bis 1,0 : 40, ganz besonders bevorzugt 4 : 1,0 bis 1,0 : 30 und insbesondere 3,5 : 1,0 bis 1,0 : 25.

Diese Pigmente können auch über Pigmentpasten in die erfundungsgemäßen Wasserbasislacke eingearbeitet werden, wobei als Reibharze u. a. die erfundungsgemäßen Polyurethane (B) und/oder die erfundungsgemäßen Ptfropfmischpolymerisate 1 und/oder 2 in Betracht kommen.

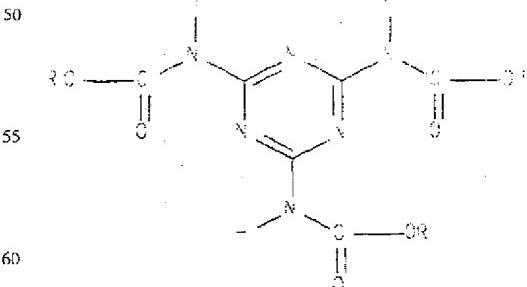
Der erfundungsgemäße Beschichtungsstoff, speziell des erfundungsgemäßen Wasserbasislacks, kann mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umlagerung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

Derartige Vernetzungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und werden von zahlreichen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten:

Beispiele für geeignete Polycapoxide sind insbesondere alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polycapoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polycapoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan erhältlichen Polycapoxide, wie z. B. Denacol EX-411 (Pentaacryltripolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol® EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol® EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Die geeigneten Tris(alkoxycarbonylamino)triazine wiesen die folgende Formel auf:



Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US-A-4 939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxy carbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymeren schmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

DE 199 48 004 A 1

Ein Beispiel eines geeigneten Polyanhydrids ist Polysuccinsäureanhydrid.

Beispiele geeigneter beta-Hydroxyalkylamide sind N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N,N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind die blockierten Polyisocyanate.

Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel:

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoësäure. Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert -Butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methyloleinharnstoff, Methyloleimamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzotiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenylnaphthylamin, Xylin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanoxims;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie
- xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid

Beispiele geeigneter zu blockierender organischer Polyisocyanate sind insbesondere die sogenannten Lackpolyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10 000. vorzugsweise 100 bis 5000. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein

Weitere Beispiele für geeignete zu blockierende Polyisocyanate sind in 'Methoden der organischen Chemie', Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70. und von W Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuss an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind

Weitere Beispiele geeigneter zu blockierender Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan- Harnstoff und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z. B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat. Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan; oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatometyl-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatometyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze, als Vernetzungsmittel verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch "Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition. Edit D Stoye und W Freitag Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff.

DE 199 48 004 A 1

verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z.T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series 1991, Band 13 Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Vorzugsweise sind die Aminoplastharze in den erfundungsgemäßen Wasserbasislacken als die überwiegenden oder alleinigen Vernetzungsmittel enthalten. Die sonstigen vorstehend genannten Vernetzungsmittel können als zusätzliche Vernetzungsmittel für die weitere vorteilhafte Variierung des Eigenschaftsprofils der erfundungsgemäßen Wasserbasislacke und der hieraus hergestellten erfundungsgemäßen Basislackierungen und erfundungsgemäßen Farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen mit verwendet werden, wobei ihr Anteil an den Vernetzungsmitteln < 50 Gew-% beträgt.

Vorzugsweise werden die Vernetzungsmittel in den erfundungsgemäßen Wasserbasislacken in einer Menge von 0,1 bis 30, bevorzugt 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 und insbesondere 1,0 bis 8,0 Gew-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen erfundungsgemäßen Wasserbasislacks, angewandt.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen kann der erfundungsgemäße Wasserbasislack übliche und bekannte Bindemittel und/oder Additive in wirksamen Mengen enthalten.

Beispiele üblicher und bekannter Bindemittel sind oligomere und polymere, thermisch härtbare, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymersate, insbesondere die in der Patentschrift DE-A-197 36 535 beschriebenen Polyester insbesondere die in den Patentschriften DE-A-40 09 858 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester, Polyurethane und acrylierte Polyurethane, wie die in den Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 730 613 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen, oder Polyharzstoffe.

Beispiele geeigneter Additive sind:

- organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen;
- übliche und bekannte thermisch härtbare Reaktivverdünnner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere;
- niedrig siedende und/oder hochsiedende organische Lösemittel ("lange Lösemittel");
- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxanilide;
- Radikalfänger;
- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat oder mit Aminen blockierte organische Sulfonsäuren;
- Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenoole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalialze oder Ammoniumsalze von Alkanearbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- Netzmittelt wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren oder Polyurethane;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufsmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Füllstoffe auf der Basis von Titandioxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- rheologiesteurende Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate, vorzugsweise Smektite, insbesondere Montmorillonite und Hectorite, wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs oder anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs (ergänzend wird auf das Buch von Johan Bielemann »Lackadditive« Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 17 bis 30, verwiesen); Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte Polyacrylate; oder assoziative Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis, wie sie in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Verdickungsmittel«, Seiten 599 bis 600, und in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim New York, 1998, Seiten 51 bis 59 und

DE 199 48 004 A 1

65, beschrieben werden; und/oder
– Flammenschutzmittel

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben

Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke weisen bei Spritzviskosität vorzugsweise einen Festkörpergehalt von 5,0 bis 60, bevorzugt 10 bis 60, besonders bevorzugt 13 bis 60 und insbesondere 13 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, auf

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Wasserbasislacke geeigneten Verfahren.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere Mehrschichtlackierungen, auf grundierten oder ungrundierten Substraten

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. die erfindungsgemäßen Formteile, Folien und Fasern, Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach ist die erfindungsgemäße Lackierung auch für Anwendungen außerhalb der Kfz-Lackierung insbesondere Automobillickierung geeignet. Hierbei kommt sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transistorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (EIL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht

Mit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen können in unterschiedlicher Weise hergestellt werden.
Eine erste bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks auf das Substrat,
- (II) Trocknen der Basislackschicht,
- (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren)

Diese Variante bietet insbesondere bei der Lackierung von Kunststoffen besondere Vorteile und wird deshalb hier besonders bevorzugt angewandt

Eine zweite bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks auf die Füller-schicht
- (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren)

Eine dritte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Trocknung der Füllerlackschicht,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks auf die Füller-lackschicht
- (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (VI) gemeinsame Härtung der Füllerlackschicht, der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch der Füller, die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (erweitertes Naß-in-naß-Verfahren)

DE 199 48 004 A 1

Die beiden letztgenannten Varianten bieten insbesondere bei der Lackierung von Automobilkarosserien besondere Vorteile und werden deshalb hier ganz besonders bevorzugt angewandt

Hierbei zeigt sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks und des erfindungsgemäßigen Verfahrens daß nämlich sämtliche üblichen und bekannten Klarlacke im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahren mit der erfindungsgemäßen Wasserbasislackschicht kombiniert werden können.

Beispiele geeigneter bekannter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind aus den Patentschriften DE-A-42 04 518, US-A-5 474,811, US-A-5,356,669, US-A-5 605,965 WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, 10 WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carhamat- und/oder Allophanatgruppen und carhamat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, 15 US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142).

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 bekannt

Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542, der internationalen Patentanmeldung WO 96/32452 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471 7 beschrieben

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem wässrigen Medium dispergiert

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-30 4,675 234 hervor

Pulverslurry-Klarlacke bieten für die erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung besondere Vorteile und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet

Darüber hinaus können die Klarlackierungen noch zusätzlich mit mindestens einer weiteren Klarlackierung, beispielsweise einer organisch modifizierten Keramikschicht, beschichtet sein, wodurch die Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung signifikant verbessert werden kann.

Demzufolge können die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen einen unterschiedlichen Aufbau aufweisen
In einer ersten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung liegen

- (1) die farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
- (2) eine Klarlackierung

in der angegebenen Reihenfolge übereinander. Diese bevorzugte Variante wird insbesondere bei der Kunststofflackierung angewandt

In der zweiten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung liegen

- (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht,
- (2) die farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
- (3) eine Klarlackierung

50 in der angegebenen Reihenfolge übereinander

Die Applikation des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakein, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substraten als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühaufruf (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air - Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Wasserbasislacks und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Wasserbasislack nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Wasserbasislack selbst, betrieben wird

Im allgemeinen werden die Füllerschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerschicht liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150, vorzugsweise 10 bis 120, besonders bevor-

DE 199 48 004 A 1

zugt 10 bis 100 und insbesondere 10 bis 90 µm, im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 µm, und im Falle der Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 µm

Die Füllerlackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht werden thermisch gehärtet

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90°C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10 g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5 g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 60 bis 100°C und insbesondere 80 bis 100°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h. besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100°C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180°C, vorzugsweise 160°C und insbesondere 155°C nicht zu überschreiten

Im Falle der Klarlackierungen kann die Härtung je nach verwendetem Klarlack auch mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) erfolgen. Als aktinische Strahlung kommt elektromagnetische Strahlung wie nahe Infrarotlicht (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung und/oder Korpuskulärstrahlung wie Elektronenstrahlung in Betracht.

Die erfundungsgemäßen Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfundungsgemäßen Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit, Rißbildung (mudderacking) oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den Klarlackierungen auf.

Insbesondere weisen die erfundungsgemäße Mehrschichtlackierungen einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D. O. I. (distinctiveness of the reflected image) und eine hervorragende Oberflächenglätte, auf. Sie sind witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und zeigen ein sehr gutes Reflow-Verhalten.

Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß durch die Verwendung der erfundungsgemäßen Wasserbasislacke bei der Herstellung der erfundungsgemäßen Mehrschichtlackierungen selbst dann keine Rißbildung oder Koher mehr resultieren wenn die Wasserbasislackschichten mit Pulverslurry-Klarlacken überschichtet und hiernach gemeinsam mit diesen eingearbeitet werden. Hierdurch ist es möglich, die besonderen Vorteile von Wasserbasislacken mit den besonderen Vorteilen von Pulverslurry-Klarlacken zu kombinieren. Darüber hinaus erweisen sich gerade diese erfundungsgemäßen Mehrschichtlackierungen als besonders haftfest auch in ihrer Verwendung als Reparatlackierungen.

Demzufolge weisen auch die hiermit beschichteten Substrate besondere Vorteile wie eine längere Gebrauchsduer, einen besseren ästhetischen Eindruck beim Betrachter und eine bessere technologische Verwertbarkeit auf, was sie gerade in der Automobilserienlackierung wirtschaftlich besonders attraktiv macht

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines erfundungsgemäß zu verwendenden Adduktes (B2)

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung, wurden 429 Gewichtsteile Methylmethyketon, 182 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon und 210 Gewichtsteile Diethanolamin bei 20°C vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden während einer halben Stunde 402 Gewichtsteile 1-(1-IsoCyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) zugetropft, so daß die Reaktionstemperatur 40°C nicht überschritt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde so lange gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Danach wurde sie mit 200 ppm Hydrochinon stabilisiert. Der Feststoffgehalt der Reaktionsmischung lag bei 50 Gew.-%

Beispiel 1

Die Herstellung eines erfundungsgemäßen Polyurethans (B)

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung, wurden 664,4 Gewichtsteile eines linearen Polyesterpolyols (hergestellt aus dimerisierten Fettsäure (Pripol®1013), Isophthalsäure und Hexan-1,6-diol) mit einer Hydroxylzahl von 80 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.400 Dalton und 89,4 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure in 342 Gewichtsteilen Methylmethyketon und 52 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon gelöst. Zu der resultierenden Lösung wurden bei 45°C 296,2 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat hinzugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Reaktionsmischung unter Röhren langsam auf 80°C erwärmt. Es wurde bei dieser Temperatur weiter gerührt, bis der Isocyanatgehalt 1,2 Gew.-% betrug und konstant war. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 70°C abgekühlt, und es wurden 248 Gewichtsteile des Adduktes (B2) gemäß Herstellbeispiel 1 hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde so lange bei 70°C gerührt, bis keine

DE 199 48 004 A 1

freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das resultierende gelöste Polyurethan (B) wurde mit 142 Gewichtsteilen Methoxypropanol und 57 Gewichtsteilen Triethylamin versetzt. 30 Minuten nach der Aminzugabe wurde die Temperatur der Lösung auf 60°C gesenkt, wonach während 30 Minuten 1.791 Gewichtsteile deionisiertes Wasser unter Rühren hinzugegeben wurden. Aus der resultierenden Dispersion wurde das Methylethyketon bei 60°C unter Vakuum abdestilliert. Hiernach wurden eventuelle Lösemittel- und Wasserverluste ausgeglichen. Die so erhaltene Dispersion des erfundungsgemäßen Polyurethans (B) wies einen Feststoffgehalt von 35,1 Gew.-% (eine Stunde bei 130°C) und einen pH-Wert 7,3 auf.

Beispiel 2

10

Die Herstellung der Primärdispersion eines erfundungsgemäßen Ppropfmischpolymerisats 1

Kontrollbyg
3

20

1.495,7 Gewichtsteile der Polyurethandispersion (B) gemäß Beispiel 1 wurden mit 851,6 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser verdünnt und auf 85°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde der Dispersion unter Rühren ein Gemisch aus 150,2 Gewichtsteilen Styrol, 150,2 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 112,4 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 112,4 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat während 3,5 Stunden gleichmäßig zugegeben. Mit Beginn der Zugabe der Monomerenmischung wurde eine Lösung von 7,9 Gewichtsteilen tert-Butylperoxyethylhexanoat in 115,5 Gewichtsteilen Methoxypropanol innerhalb von vier Stunden zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde bei 85 °C so lange weiter geführt, bis alle Monomeren abreagiert waren. Die resultierende Primärdispersion des Ppropfmischpolymerisats 1 wies eine sehr gute Lagerstabilität auf. Ihr Feststoffgehalt lag bei 34,9 Gew.-% (eine Stunde bei 130°C) und ihr pH-Wert bei 7,2.

Vergleichsversuch V1

25

Die Herstellung eines bekannten Ethenylarylengruppen enthaltenden Polyurethans

Ein hydroxylgruppenhaltiger Polyester wurde gemäß der in der Patentschrift EP-A-0 608 021 Seite 6, Zeilen 22 bis 37 (Intermediate A) hergestellt. Hierzu wurde in einem geeigneten Reaktionsgefäß ein Gemisch aus 236 Gewichtsteilen Hexan-1,6-diol, 208 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 616 Gewichtsteilen Hexahydrophthalisäureanhydrid und 6 Gewichtsteilen Benzyltriphenylphosphoniumchlorid vorgelegt und unter Stickstoff unter Rühren auf 120°C erhitzt. Nach einer Stunde bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung auf 140°C erhitzt. Hiernach wurden während zwei Stunden 1 000 Gewichtsteile des Glycidylesters von 1,1-Dimethyl-1-heptancarbonsäure (Cardura® E-10 der Firma Shell) zudosiert. Nach vier Stunden wies die Reaktionsmischung eine Säurezahl von 8,5 mg KOH/g auf. Es wurden noch einmal 80 Gewichtsteile Cardura® E-10 hinzugegeben. Nach weiteren zwei Stunden lag die Säurezahl der Reaktionsmischung unter 1 mg KOH/g.

Nach der auf Seite 7, Zeilen 1 bis 27 (Example I), der Patentschrift EP-A-0 608 021 angegebenen Vorschrift wurden 261,6 Gewichtsteile des vorstehend beschriebenen Polyesters, 55 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon und 0,1 Gewichtsteile Dibutylzinnndiacetat vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden während einer Stunde bei 90 °C 72,1 Gewichtsteile Iso-phorondiisocyanat zudosiert. Nach zwei Stunden bei 90°C wurde die Reaktionsmischung auf 100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 16,3 Gewichtsteile TMI® während 15 Minuten hinzudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während einer Stunde bei hundert °C gehalten.

Hiernach wurde die Reaktionsmischung auf 130°C erhitzt und es wurde bei dieser Temperatur unter Rühren und unter Stickstoff während einer Stunde eine Mischung aus 38,2 Gewichtsteilen Styrol, 9,2 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 33,1 Gewichtsteilen Acrylsäure, 66 Gewichtsteilen Cardura® E-10, 2,7 Gewichtsteile Dicumylperoxid, 0,8 Gewichtsteile 3-Mercaptopropionsäure und 51,9 Gewichtsteilen 2-Butoxyethanol hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden bei 115°C 18,1 Gewichtsteile Dimethylethanolamin zudosiert. Nach dem Abkühlen auf 90°C wurden 782 Gewichtsteile deionisiertes Wasser unter Rühren während drei Stunden tropfenweise zudosiert, wodurch eine Sekundärdispersion mit einem Feststoffgehalt von 35,8 Gew.-% resultierte.

50

Beispiel 3 und Vergleichsversuche V2 und V3

55

Die Herstellung eines erfundungsgemäßen Wasserbasislacks (Beispiel 3) und nicht erfundungsgemäßer Wasserbasislacke (Vergleichsversuche V2 und V3)

60

Für das erfundungsgemäße Beispiel 3 wurden in einem Mischgefäß wurden 9,5 Gewichtsteile deionisiertes Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 10,5 Gewichtsteile einer wässrigen Acrylatdispersion [Komponente (i) gemäß der Patentschrift DE-A-197 36 535; Acronal® 290 D der Firma BASF Aktiengesellschaft], 13,5 Gewichtsteile der erfundungsgemäßen Primärdispersion gemäß Beispiel 2, 10,4 Gewichtsteile des Verdickungsmittels 1 (Paste eines synthetischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikats der Firma Laporte, 3%ig in Wasser), 8,0 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, 0,28 Gewichtsteile einer 15%igen wässrigen Ammoniaklösung und 18,0 Gewichtsteile des Verdickungsmittels 2 (3%ige wässrige Lösung eines Polyacrylsäureverdickers der Firma Allied Colloids) zugegeben.

65

Anschließend wurden unter Rühren 4,2 Gewichtsteile einer Pigmentpaste mit einem Rußgehalt von 10 Gew.-% und einem Gehalt an der acrylierten Polyurethandispersion gemäß dem Beispiel D der Patentschrift DE-A-44 37 535 von 60 Gew.-%, 10,2 Gewichtsteile einer Füllstoffpaste mit einem Aerosilgehalt von 10 Gew.-% und einem Gehalt an der acrylierten Polyurethandispersion gemäß dem Beispiel D der Patentschrift DE-A-44 37 535 von 50 Gew.-%, 2,0 Gewichtsteile Butylglykol und 3,5 Gewichtsteile eines mit Methanol und Butanol vereinerten Melaminharzes der Firma CYTEC hinzugefügt.

DE 199 48 004 A 1

In einem separaten Mischgefäß wurde eine Mischung aus 0,4 Gewichtsteilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze (Alu-Stapa Hydrolux® der Firma Eckart, Al-Gehalt 65 Gew.-%) und 0,6 Gewichtsteilen Butylglykol verrührt. Anschließend wurde diese Mischung der anderen Mischung unter starkem Rühren portionsweise hinzugefügt.

In einem weiteren separaten Mischer wurden 1,3 Gewichtsteile eines Perlglanzpigments (Iridin® 9103 Sterling Silber WR der Firma Merck) und 2,3 Gewichtsteile Butylglykol gemischt. Anschließend wurde diese Mischung der vorstehend beschriebenen unter starkem Rühren portionsweise hinzugegeben.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks gemäß Beispiel 3.

Für den Vergleichsversuch V2 wurde das Beispiel 3 wiederholt, nur daß anstelle der erfindungsgemäßen Primärdispersion gemäß Beispiel 2 die wäßrige Polyurethanharzdispersion gemäß Beispiel 1 der Patentschrift DE-A-43 39 870 [Komponente (ii)] verwendet wurde.

Für den Vergleichsversuch V3 wurde das Beispiel 3 wiederholt, nur das anstelle der erfindungsgemäßen Primärdispersion gemäß Beispiel 2 die bekannte Sekundärdispersion gemäß dem Vergleichsversuch V1 verwendet wurde.

Die stoffliche Zusammensetzung der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke V3 und V2 findet sich ebenfalls in der Tabelle 1.

Tabelle 1

Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks (Beispiel 3) und der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke (Vergleichsversuch V2 und V3)

| Bestandteile | Vergleichsversuche: | | Beispiel: 3 | 25 |
|---------------------------|---------------------|------|----------------|----|
| | V2 | V3 | | |
| Deionisiertes Wasser | 9,5 | 9,5 | 9,5 | 30 |
| Komponente (i) | 10,5 | 10,5 | 10,5 | |
| Komponente (ii) | 13,5 | - | - | 35 |
| Sekundärdispersion V1 | - | 13,5 | - | |
| Primärdispersion (Bsp. 2) | - | - | 13,5 | |
| Verdickungsmittel 1 | 10,4 | 10,4 | 10,4 | 40 |
| Deionisiertes Wasser | 8,0 | 8,0 | 8,0 | |
| Ammoniaklösung | 0,28 | 0,28 | 0,28 | |
| Verdickungsmittel 2 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 45 |
| Pigmentpaste | 4,2 | 4,2 | 4,2 | |
| Füllstoffpaste | 10,2 | 10,2 | 10,2 | 50 |
| Butylglykol | 2,0 | 2,0 | 2,0 | |
| Melaminharz | 3,5 | 3,5 | 3,5 | |
| Aluminiumpaste | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 55 |
| Butylglykol | 0,6 | 0,6 | 0,6 | |
| Iridin 9103 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 60 |
| Butylglykol | 2,3 | 2,3 | 2,3 | |

Die Viskosität der Wasserbasislacke der Tabelle 1 wurde mit deionisiertem Wasser auf 90 bis 95 mPas bei einer Scherrate von 1 000/s eingestellt.

DE 199 48 004 A 1

Beispiel 4 und Vergleichsversuche V4 und V5

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung (Beispiel 4) und von nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen (Vergleichsversuche V4 und V5)

- 5 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Beispiels 4 wurde der erfindungsgemäße Wasserbasislack des Beispiels 3 (vgl. Tabelle 1) verwendet
Für die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V4 wurde der nicht erfindungsgemäße Wasserbasislack des Vergleichsversuchs V2 (vgl. Tabelle 1) verwendet
10 Für die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V5 wurde der nicht erfindungsgemäße Wasserbasislack des Vergleichsversuchs V3 (vgl. Tabelle 1) verwendet

A Die Herstellung der Prüftafeln

- 15 Für das Beispiel 4 und die Vergleichsversuche V4 und V5 wurden zunächst Prüftafeln hergestellt. Hierzu wurden Stahltafeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch abgeschiedenen und eingearbeiteten Elektrotauchlackierung beschichtet waren, mit einem handelsüblichen Dünnenschichtfüller (Ecoprime® 60 der Firma BASF Coatings AG; anthrazitfarben) beschichtet, wonach die resultierende Füllerschicht während fünf Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 80°C getrocknet wurde. Hierauf wies die Füllerschicht eine Trockenschichtdicke von 15 µm auf.
Nach dem Abkühlen der Prüftafeln auf 20°C wurden die Wasserbasislacke der Tabelle 1 appliziert, während fünf Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 80°C getrocknet, so daß die getrockneten Basislackschichten eine Trockenschichtdicke von etwa 15 µm aufwiesen.
25 Nach dem erneuten Abkühlen der Prüftafeln auf 20°C wurden die Basislackschichten mit einem Pulverslurry-Klarlack gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 96/32452 überschichtet. Die resultierende Pulverslurry-Klarlacksschichten wurden während 3 Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet, und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 55°C getrocknet. Die Trockenschichtdicke der resultierenden Klarlacksschichten lag bei 50 bis 60 µm.
30 Nach der Applikation aller drei Schichten wurden sie gemeinsam während 30 Minuten bei 155°C eingearbeitet, wo durch die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung des Beispiels 3 und die nicht erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung der Vergleichsversuche V4 und V5 resultierten.

B Die Herstellung von Reparatlackierungen

- 35 Zur Simulation der Reparatlackierung der gesamten Karosserie in der Linie (Serienreparatur) wurden die Prüftafeln gemäß dem Beispiel 3 und den Vergleichsversuchen V4 und V5 mit einem Schleifpapier mit 1 200-Körnung angeschliffen und gemäß der vorstehend beschriebenen Vorschrift noch einmal mit der jeweils gleichen Mehrschichtlackierung beschichtet (Doppellackierung).

C Die Bestimmung der Kochergrenze und Rißbildungsgrenze (mud cracking)

- Nach der in dem vorstehenden Abschnitt A. angegebenen Vorschrift wurden Mehrschichtlackierungen hergestellt, bei denen die Basislackierungen im Keil von 3 bis 40 µm aufgetragen wurden. Die Klarlackierungen wiesen eine Schichtdicke von 55 bis 57 µm auf. Die Rißbildungsgrenze und die Kochergrenze geben die Schichtdicke an, ab der Oberflächenstörungen (hier Rißbildung = mud cracking und Kocher) in der Klarlackierung auftreten. Die Rißbildungsgrenze und die Kochergrenze sind ein Maß für die Verträglichkeit des Wasserbasislacks mit dem Klarlack bzw. der Basislackierung mit der Klarlackierung; je höher die Rißbildungsgrenze oder die Kochergrenze, desto besser die Verträglichkeit. Die entsprechenden Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

D Die Prüfung der Klarlackhaftung

- 50 Die Prüfung der Klarlackhaftung wurde an unbelasteten Prüftafeln [vgl. den vorstehenden Abschnitt A. (Erstlackierung) und den vorstehenden Abschnitt B. (Reparatlackierung)] nach drei Tagen Lagerung bei Raumtemperatur durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Mehrschichtlackierungen mit einem Messer oder einem spitzen Dorn bis auf die Stahloberfläche geritzt. Anschließend wurden die Ritze während einer Minute unter Hochdruck mit Wasser bestrahlt (Hochdruckreiniger der Firma Kärcher), wobei der Wasserdruk 230 bar, die Wassertemperatur 20°C und der Abstand der rotierenden Spritzdüse zu den Prüftafeln 6 cm betrug. Die Beurteilung erfolgte visuell: zeigte die Mehrschichtlackierung keine Beschädigung, wurde sie mit "in Ordnung" (i o) beurteilt. Fand eine Delamination statt, wurde dies mit "nicht in Ordnung" (n i o) beurteilt. Die Versuchsergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 2.

E Die Prüfung der Zwischenschichthaftung nach der Kugelschußprüfung

- 55 Die Kugelschußprüfung wurde entsprechend der in der Fachwelt allgemein bekannten Daimler Chrysler-Spezifikation durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 2.

F Die Prüfung der Zwischenschichthaftung nach der Belastung mit Schwitzwasserkonstantklima nach DIN 50017

Die nach der in Abschnitt A. angegebenen Vorschrift hergestellten Prüftafeln wurden dem Schwitzwasserkonstant-

DE 199 48 004 A 1

klima nach DIN 50017 ausgesetzt. Hiernach wurde die Zwischenschichthaftung mit dem Gitterschnittest nach DIN EN ISO 2409 nach 0 und 2 Stunden Regeneration bestimmt. Die Versuchsergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 2

Tabelle 2

5

Die Ergebnisse der Prüfungen gemäß den Abschnitten C bis F

| Prüfungen | Vergleichsversuche: | | Beispiel: 4 | 10 |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------|----|
| | V4 | V5 | | |
| <hr/> | | | | |
| <u>Abschnitt C.:</u> | | | | 15 |
| Rißbildungsgrenze (μm): | 28 | 12 | 36 | |
| Kochergrenze (μm): | 23 | 13 | 29 | 20 |
| <hr/> | | | | |
| <u>Abschnitt D.:</u> | | | | |
| Wasserstrahltest: | n i o ¹⁾ | n i o ¹⁾ | i o. | 25 |
| <hr/> | | | | |
| <u>Abschnitt E.:</u> | | | | 30 |
| Kugelschußprüfung: | | | | |
| Erstlackierung | 6/0 | 12/0 | 6/0 | |
| Reparaturlackierung | 16/0 | 35/0 | 14/0 | 35 |
| <hr/> | | | | |
| <u>Abschnitt F.:</u> | | | | 40 |
| Gitterschnitttest: | | | | |
| Nach 0 Stunden Regeneration | GT0 | GT3 | GT0 | |
| Nach 2 Stunden Regeneration | GI0 | GI1-2 | GT0 | 45 |
| <hr/> | | | | |

1) großflächige Klarlackdelamination

50

Die Ergebnisse der Tabelle 2 belegen, daß der erfahrungsgemäß Wasserbasislack gemäß Beispiel 3 und die erfahrungsgemäß Mehrschichtlackierung gemäß Beispiel 4 den nicht erfahrungsgemäßen Wasserbasislacken gemäß den Vergleichsversuchen V2 und V3 und den nicht erfahrungsgemäßen Mehrschichtlackierungen gemäß den Vergleichsversuchen V4 und V5 hinsichtlich der Verträglichkeit von Wasserbasislack und Puverslurry-Klarlack und der Zwischenschichthaftung eindeutig überlegen sind. Des weiteren wird untermauert daß der nicht erfahrungsgemäß Wasserbasislack V3 nicht mit dem Puverslurry-Klarlack verträglich ist und die hiermit hergestellte nicht erfahrungsgemäß Mehrschichtlackierung V5 auch eine sehr schlechte Einzelschlagbeständigkeit aufweist

55

Patentansprüche

60

1 Polyurethan (B) mit mindestens einer seitenständigen und/oder mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe, herstellbar indem man

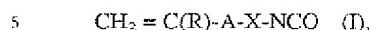
- (1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (B1), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit
- (2) mindestens einem Addukt (B2) umsetzt, das erhältlich ist, indem man
 - (2.1) mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat und
 - (2.2) mindestens ein Polyol, Polyamin und/oder mindestens eine mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindung

65

DE 199 48 004 A 1

so miteinander umsetzt, daß mindestens eine isocyanatreaktiven Gruppe im Addukt (B2) verbleibt.

2 Das Polyurethan (B) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethenylarylenmonoisocyanat die allgemeine Formel I aufweist:



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A = substituierter oder unsubstituierter C₆-C₂₀-Arylenrest;

10 R = Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkyaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest; und

X = zweibindiger organischer Rest

15 3. Das Polyurethan (B) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Arylenrest A 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylene, insbesondere 1,3-Phenylene ist

4. Das Polyurethan (B) nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß R für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, steht.

5. Das Polyurethan (B) nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der zweibindige organische Rest X einen verzweigten oder unverzweigten C₃-C₆-Alkandiylyrest bezeichnet

6. Das Polyurethan (B) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der zweibindige organische Rest X-C(CH₃)₂- ist

7. Das Polyurethan (B) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethenylarylenmonoisocyanat I oder mindestens eines der Ethenylarylenmonoisocyanate I 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol ist

8. Das Polyurethan (B) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es hydrophile funktionelle Gruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen, enthält

9. Ppropfmischpolymerisat, enthaltend

A) einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und

B) ein hydrophile Schale, die mindestens ein Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht,

30 oder

B) einen hydrophoben Kern, der mindestens ein Polyurethan (B) enthält oder hieraus besteht, und

A) eine hydrophile Schale aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) herstellbar, indem man

1) mindestens ein Polyurethan (B) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem wässrigen Medium dispergiert, wonach man

2) mindestens ein Monomer (a) in der Gegenwart des Polyurethans (B) oder der Polyurethane (B) in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert

10 10. Ppropfmischpolymerisat, enthaltend

A) einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und

B) eine hydrophile Schale, die mindestens ein Polyurethan enthält oder hieraus besteht,

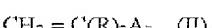
herstellbar indem man

1) mindestens ein hydrophiles olefinisch ungesättigtes Polyurethan (B) mit mindestens einer seitenständigen oder mindestens einer seitenständigen und mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe in einem wässrigen Medium dispergiert, wonach man

2) mindestens ein hydrophobes Monomer (a) in der Gegenwart des Polyurethans (B) oder der Polyurethane (B) in Emulsion radikalisch (co)polymerisiert.

11. Das Ppropfmischpolymerisat nach Anspruch 9 oder das Ppropfmischpolymerisat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ethenylarylengruppe der allgemeinen Formel II verwendet wird:

50



worin die Variable A für einen substituierten oder unsubstituierten C₆-C₂₀-Arylenrest und die Variable R für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkyaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest stehen

12. Das Ppropfmischpolymerisat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, steht

13. Das Ppropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 9, 11 oder 12 oder das Ppropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Arylenrest 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylene, insbesondere 1,3-Phenylene ist

14. Das Ppropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 9, 11 oder 13 oder das Ppropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethenylarylengruppe über einen zweibindigen oder dreibindigen, mindestens eine Urethan- und/oder Harnstoffgruppe enthaltenden verknüpfenden Rest III mit der Polyurethanhauptkette verbunden ist

15. Das Ppropfmischpolymerisat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der verknüpfenden Rest III mindestens eine der zweibindigen oder dreibindigen Gruppen der allgemeinen Formeln IIIa bis IIIc enthält

DE 199 48 004 A 1

-X-NH-C(O)-O- (IIIa).

-X-NH-C(O)-NH- (IIIb) oder

-X-NH-C(O)-N< (IIIc)

5

worin X einen zweibindigen organischen Rest bezeichnet.

16 Das Ppropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 9 oder 11 bis 15 oder das Ppropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Schale (A) oder (B) Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen enthält

10

17. Das Ppropfmischpolymerisat nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Säurezahl der Schale zu Säurezahl des Kerns > 1, insbesondere > 10 ist

15

18. Das Ppropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polyurethan (B) herstellbar ist, indem man mindestens ein Oligomer oder Polymer, mindestens zwei Hydroxylgruppen oder mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxylgruppe oder mindestens eine Aminogruppe enthält, mit mindestens einem Ethylenarylenmonoisocyanat umsetzt.

15

19. Das Ppropfmischpolymerisat nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Oligomeren und Polymeren um Polyester oder Polyurethane handelt

20

20. Die Verwendung der Polyurethane (B) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, der Ppropfmischpolymerisate gemäß einem der Ansprüche 9 oder 11 bis 17 und/oder der Ppropfmischpolymerisate gemäß einem der Ansprüche 10 bis 19 und für die Herstellung von Dichtungsmassen, Klebstoffen und Beschichtungsstoffen

25

21. Dichtungsmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eines der Polyurethane (B) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, eines der Ppropfmischpolymerisate gemäß einem der Ansprüche 9 oder 11 bis 17 und/oder eines der Ppropfmischpolymerisate gemäß einem der Ansprüche 10 bis 19 enthalten

25

22. Die Beschichtungsstoffe nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Wasserbasislacke handelt

30

23. Die Beschichtungsstoffe nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserbasislacke farb- und/oder effektgebende Pigmente enthalten

24. Verwendung der Dichtungsmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe gemäß Anspruch 21, für die Herstellung von Dichtungen, Klebschichten und dekorativen und/oder schützenden Beschichtungen

35

25. Dichtungen, Klebschichten und dekorative und/oder schützende Beschichtungen, herstellbar aus Dichtungsmassen, Klebstoffen und Beschichtungsstoffen gemäß Anspruch 21

26. Die Verwendung der Beschichtungsstoffe nach Anspruch 22 oder 23 zur Herstellung von farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen.

27. Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

35

(I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf das Substrat,

(II) Trocknen der Basislackschicht,

(III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und

(IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren);

40

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wasserbasislack gemäß Anspruch 22 oder 23 verwendet

28. Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

45

(I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat

45

(II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,

(III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf die Füllerschicht,

(IV) Trocknen der Basislackschicht,

(V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und

(VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren);

50

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wasserbasislack gemäß Anspruch 22 oder 23 verwendet

29. Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

55

(I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,

(II) Trocknung der Füllerlackschicht,

(III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf die Füllerlackschicht,

(IV) Trocknen der Basislackschicht,

(V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und

(VI) gemeinsame Härtung der Füllerlackschicht, der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch der Füller, die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (erweitertes Naß-in-naß-Verfahren);

60

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wasserbasislack gemäß Anspruch 22 oder 23 verwendet.

30. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß man als Klarlack einen Pulverslurry-Klarlack verwendet

31. Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung, enthaltend die folgenden, in der angegebenen Reihenfolge übereinanderliegenden Schichten:

65

(1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und

(2) eine Klarlackierung;

DE 199 48 004 A 1

dadurch gekennzeichnet, daß die Basislackierung aus dem Wasserbasislack gemäß Anspruch 22 oder 23 herstellbar ist

32 Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung, enthaltend die folgenden, in der angegebenen Reihenfolge übereinanderliegenden Schichten:

- 5 (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht,
- (2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
- (3) eine Klarlackierung;

dadurch gekennzeichnet, daß die Basislackierung aus dem Wasserbasislack gemäß Anspruch 22 oder 23 herstellbar ist

10 33 Die farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet,
daß die Klarlackierung aus einem Pulverslurry-Klarlack erhältlich ist

34. Substrate, enthaltend mindestens eine Dichtung, eine Klebschicht und/oder mindestens eine Beschichtung ge-
mäß Anspruch 25, mindestens eine farb- und/oder effektgehende Mehrschichtlackierung, herstellbar nach dem Ver-
fahren gemäß einem der Ansprüche 27 bis 30, und/oder mindestens eine farb- und/oder effektgebende Mehrschicht-
lackierung gemäß einem der Ansprüche 31 bis 33

15 35 Substrate nach Anspruch 34 dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Formteile, Folien und Fasern, insbeson-
dere aus Kunststoff, Kraftfahrzeugkarosserien, industrielle Bauteile, inklusive elektrotechnische Bauteile, Coils
und Emballagen, oder um Möbel handelt

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65